PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation [7]: C08K 3/22, 3/26, C08J 5/18

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/50504**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01289

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 07 702.9	23. Februar 1999 (23.02.99)	DE
100 04 461.1	2. Februar 2000 (02.02.00)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkusen (DE). WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D–29655 Walsrode (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: CONZALEZ-BLANCO, Juan [ES/DE]; Kerpener Str. 1 a, D–50937 Köln (DE). MAHRENHOLTZ, Jochen [DE/DE]; Vennikelstr. 49, D–47802 Krefeld (DE). SCHERER, Cliff [DE/DE]; Roermonder Str. 215 a, D–41366 Schwalmtal (DE). KLINGELHÖFER, Stefanie [DE/DE]; Schönwasserstr. 7, D–47809 Krefeld (DE). HOHEISEL, Werner [DE/DE]; Gerstenkamp 19, D–51061 Köln (DE). SICKING, Jens [DE/DE]; Neuenhauser Str. 34 b, D–51491 Overath (DE). KRÜGER, Lars [DE/DE]; Zündhütchenweg 40, D–51373 Leverkusen (DE). STEFFENS, Ingo [DE/DE]; Mozartstr. 17, D–40764 Langenfeld (DE). PITZER, Ulrike [DE/DE]; Doerperhofstr. 39, D–47800 Krefeld (DE). KASCHEL, Gregor [DE/DE]; Uferstr. 37, D–29699 Bomlitz (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D–51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PLASTIC COMPOSITES CONTAINING METAL OXIDES

(54) Bezeichnung: METALLOXIDE ENTHALTENDE KUNSTSTOFFKOMPOSITE

(57) Abstract

The invention relates to plastic composites based on fine–particulate filling materials or filling materials which contain oxidic metal compounds. The invention also relates to a method for producing the plastic composites.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Kunststoffkomposite auf Basis von feinpartikulären Füllstoffen bzw. Füllstoffen, die oxidische Metallverbindungen enthalten und Verfahren zu ihrer Herstellung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Metalloxide enthaltende Kunststoffkomposite

Die Erfindung betrifft UV-absorbierende Kunststoffkomposite auf Basis von feinpartikulären Füllstoffen, die oxidische Metallverbindungen enthalten und Verfahren zu ihrer Herstellung. Besonders bevorzugt sind dabei Kunststoff-Folien aus Polyamid und (thermoplastischem) Polyurethan, die den darin verpackten Produkten wie beispielsweise Lebensmittel einen verbesserten UV-Schutz ermöglichen und trotzdem ihre Transparenz beibehalten.

Handelsübliche UV-Absorber auf molekularer Basis wie beispielsweise Tinuvine der Fa. Ciba können aus toxikologischen Gründen nicht in Polymerfolien für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden. Bei der Verwendung von partikulären UV-Schutzmitteln wie beispielsweise Titandioxid, Cerdioxid ist beim Einarbeiten kommerzieller Pulver eine starke Trübung und Stippenbildung der Folien aufgrund einer Agglomeration der Pulver festzustellen, welche nicht zu den gewünschten Produkteigenschaften führt.

Daher bestand die Aufgabe in der Herstellung von Kunststoffkompositen mit partikulären UV-Schutzmitteln, die neben dem gewünschten UV-Schutz der Kunststoffe und des Verpackungsgutes eine stippenfreie Kunststoffoberfläche aufweisen.

Füllstoffe werden in Kunststoffen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (z.B. E-Modul, Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit), zur Erhöhung der Hitzestabilität, der thermischen- und elektrischen Leitfähigkeit, der Verbesserung der UV-Stabilität oder für farbgebende Eigenschaften eingesetzt. Sie werden in der Regel mit einem Massenanteil bis zu 60 Gew.-% zugesetzt. Beispiele für solche Füllstoffe sind: Talk, Glimmer, Kaolin, Glasfasern, Oxide, Ruß, Stärke.

Die meisten Füllstoffe werden erst nach einer Oberflächenbehandlung eingesetzt. Dabei erfolgt eine Oberflächenbehandlung (bzw. Oberflächenmodifizierung) z.B. mit

Polymeren, um eine gute Kompatibilität der Füllstoffe in der Kunststoffmatrix zu erreichen.

Aus der DD-A-0 279 681 sind bereits Verfahren bekannt geworden, durch welche feinpartikuläre Suspensionen oxidischer Partikel durch Nasszerkleinerung (Nassmahlung) als Füllstoffe für Kunststoffe bereitgestellt werden können. Dabei werden nach dem Nasszerkleinerungsprozess Partikel mit einer Korngröße >1 µm erhalten.

Aus der DD-A-0 284 684 ist ein Nassmahl-Verfahren zur Herstellung von Schichtsilicaten (Kaolinit) bekannt geworden, nach dem ausweislich der letzten Zeile der Zusammenfassung dieses Dokuments der Eindruck entstehen könnte, dass Partikeldurchmesser von 0,05 bis 0,3 µm, also auch bis herab zu 0,05 µm (entsprechend 50 nm), erhalten werden könnten. Bei dieser Angabe handelt es sich offenbar um einen Druckfehler, denn auf Seite 2 des Dokuments wird im Abschnitt „Darlegung des Wesens der Erfindung", Zeile 8, gesagt, dass der Mahlsuspension 0,05 bis 0,3 Massenanteile in % des zu mahlenden Kaolins an kationischen Dispergierhilfsmitteln zugesetzt werden sollen.

Die Herstellung von Suspensionen mit einem mittleren Partikeldurchmesser kleiner als 100 nm wurde nach diesem Verfahren bisher nicht beschrieben. (M. Pahl: Zerkleinerungstechnik, Verlag TÜV Rheinland; K. Höffl: Zerkleinerungs- und Klassiermaschinen, Springer Verlag). M. Pahl und K. Höffel erwähnen zwar den Partikelbereich der nasszerkleinerten Suspensionen auf Partikelgrößen kleiner als 10 µm ohne dabei eine untere Grenze explizit anzugeben oder eine Lehre zur Verfügung zu stellen, wie Suspensionen derartig kleiner Partikel hergestellt werden könnten. Aus dem Leistungsangebot des IKTS (Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe) in Dresden werden keramische Hochleistungsmahlkugeln für den Zerkleinerungsbereich zwischen 0,1 – 200 µm angeboten. Hier ist der Nasszerkleinerungsbereich bis herab zu 0,1 µm definiert.

Weit verbreitete feinpartikuläre Füllstoffe für Kunststoffe mit Primärpartikelgrößen <100 nm sind beispielsweise Siliciumdioxid (Aerosil®) und Ruß:
Aerosil® (Degussa AG; Schriftenreihe Pigmente: Hydrophobes Aerosil®, Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen) weist Primärpartikel von 5 bis 50 nm Durchmesser auf; Ruß (Degussa AG; Schriftenreihe Pigmente: Degussa-Rußpigmente und Pigmentruß-Präparationen für Kunststoffe) mit Primärpartikeldurchmessern von 10 bis 100 nm. Beide Produkte selbst bestehen jedoch aus Agglomeraten von Primärpartikeln. Diese sogenannten Sekundärpartikel haben Durchmesser im Bereich mehrerer hundert nm.

Feinpartikuläre Pulver mit einem Primärpartikeldurchmesser <100 nm neigen aufgrund der hohen van der Waalschen Kräfte zur Agglomeration; für Pasten wirken zusätzlich die stärkeren Kapillarkräfte, so dass es nicht möglich ist, die Vorteile dieser Pulver zu nutzen (Nanostructured Materials 8(4), 399 (1997)).
Bei einer Aggregation dieser feinpartikulären Pulver, beispielsweise durch Sintern, partielles anschmelzen oder Oberflächenreaktionen entstehen Sinterbrücken, die eine Redispergierung nicht mehr ermöglichen (Nanostructured Materials, *ibid.*).

Weitere feinpartikuläre Füllstoffe für Kunststoffe sind beispielsweise kolloidale SiO_2-Suspensionen mit Primärpartikeldurchmessern zwischen 5 - 150 nm (DD-A-0 232 288) und $BaSO_4$ mit einem mittleren Partikeldurchmesser kleiner als 200 nm (EP-A-0 354 609).

Aus der DE-A-19 540 623 ist bekannt, dass bei agglomeratfreiem Einbau feinpartikulärer Teilchen in organische bzw. organisch modifizierter anorganischer Partikel in polymere Matrices ein bis dahin unbekannter qualitativer Sprung in z.B. den mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften entstehen kann, der die Gebrauchseigenschaften derartiger Kompositmaterialien nachhaltig verbessert. Entscheidend dafür ist, dass die Füllstoffe nicht als agglomeriertes Pulver, sondern in Form einer stabilisierten, (im wesentlichen) agglomeratfreien Suspension in die Matrixphase integriert und (gegebenenfalls durch eine geeignete Oberflächenmodi-

fizierung der Teilchen) der agglomeratfreie Zustand auch im endgültigen Kompositmaterial bestehen bleibt. Aus der gleichen Publikation ist bekannt, dass zu käuflichen kolloidalen Suspensionen oder frisch gefällten Suspensionen, bestehend aus anorganischen Partikeln im feinpartikulären Bereich (<200 nm), Oberflächenmodifikatoren mit einem Molekulargewicht <500 zugesetzt werden, die eine Agglomeration der Partikel in der Kunststoffmatrix verhindern sollen.

Bisher bekannt gewordene Verfahren, z.B. aus DE-A-19 540 623, beschreiben den Einsatz von kommerziellen kolloidalen Suspensionen, die meistens aus Fällungsreaktionen erhalten werden, bestehend aus anorganischen Partikeln im feinpartikulären Bereich mit Partikelgrößen kleiner als 200 nm. Diesen Suspensionen wurden Dispergiermittel (Oberflächenmodifikatoren) mit einem Molekulargewicht kleiner 500 zugesetzt, um eine Agglomeration der Partikel in der Kunststoffmatrix zu verhindern.

Dieses Verfahren hat jedoch zum Nachteil, dass kolloidale Suspensionen meistens in Wasser ausgefällt werden. Weiterhin muss bei diesem Verfahren die meist wässrige Phase gegen organische Lösemittel und/oder reaktive Monomere ersetzt werden; dies ist mit einem hohen wirtschaftlichen Aufwand verbunden. Weiterhin hat dieses Verfahren zum Nachteil, dass es dabei zu einer Agglomeration der Primärpartikel kommen kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass UV-absorbierende Kunststoffkomposite auf Basis von feinpartikulären Füllstoffen, die oxidische Metallverbindungen enthalten, hergestellt werden können nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren, wobei die Transparenz der Formkörper erhalten bleibt. Besonders bevorzugt sind dabei Kunststoff-Folien aus Polyamid und (thermoplastischem) Polyurethan, insbesondere sollen sie den darin verpackten Produkten wie beispielsweise Lebensmitteln einen verbesserten UV-Schutz ermöglichen.

Die Primärpartikelgröße der eingesetzten oxidischen Metallverbindungen liegt für sphärische Partikel zwischen 0,5 - 50 nm. Für nadelförmige (bzw. ellipsoide) Partikel weist die längste Achse einen Wert kleiner als 300 nm auf. Diese Partikel, Agglomerate oder Aggregate werden erfindungsgemäß nasszerkleinert.

Überraschenderweise konnten gemäß vorliegender Erfindung aus feinpartikulären oxidischen Metallverbindungen durch Nasszerkleinerung konzentrierte Suspensionen mit einem mittleren Partikeldurchmesser kleiner als 100 nm hergestellt werden. Die Suspensionen wurden in den Lösemitteln, bzw. reaktiven Monomeren hergestellt, wie sie für die anschließende Polymerisation zu den entsprechenden Kunststoffkompositen benötigt werden.

Anschließend wurde die Suspensionen, gegebenenfalls nach weiterem Verdünnen mit Monomeren, zu einem Kunststoffkomposit polymerisiert.

Die Nasszerkleinerung in der Rührwerkskugelmühle erfolgte bei definierten pH-Werten in Gegenwart von pH-Regulatoren bei pH-Werten von pH = 3 bis pH = 5. Die so hergestellten Suspensionen zeigen eine hohe Agglomerations- und Sedimentationsstabilität.

Das Potential, UV-Licht zu absorbieren, kann bereits an den TiO_2 enthaltenden Suspensionen bestimmt werden. Es zeigt sich, dass nadelförmige Teilchen sogar eine höhere Absorptionseffizienz aufweisen als kugelförmige Partikel. Durch diesen Effekt lässt sich beim Einbau nadelförmiger Teilchen in ein Kunststoffkomposit ein noch effektiverer UV-Schutz realisieren als bei Verwendung der gleichen Masse sphärischer Partikel. Folgende Tabelle stellt den Absorptionskoeffizienten (als Funktion der Wellenlänge) einer Suspension bestehend aus nadelförmigen Primärpartikeln mit einer Länge von ca. 80 nm und einer Dicke von ca. 10 nm dem von sphärischen Primärpartikeln (Durchmesser ca. 10 nm) gegenüber.

Wellenlänge	Absorptionskoeffizient [(Liter/(g*cm)] *Nadeln*	Absorptionskoeffizient [(Liter/(g*cm)] *Kugeln*
300 nm	37,2	19,1
325 nm	15,9	7,2
350 nm	8,3	2,4
375 nm	5,5	0,96
400 nm	3,1	0,55
425 nm	2,3	0,4
450 nm	1,7	0,31
475 nm	1,3	0,25
500 nm	1,0	0,21
550 nm	0,7	0,15
600 nm	0,36	0,11

Der mittlere Partikeldurchmesser der Suspensionen wird als der d_{50}-Wert nach der Ultrazentrifugenmethode (Massenverteilung) definiert. d_{50} bedeutet dabei, dass 50 % der Partikel (bezogen auf die Masse) kleiner als die angegebene Größe sind.

Ein wichtiger Punkt beim UV-Schutz vieler polymerer Materialien ist, dass der UV-Absorber sich optisch neutral verhält. Insbesondere bei transparenten Kunststoffen sollte der UV-Absorber nicht wesentlich zur Lichtstreuung und somit zur Trübung des Komposits beitragen. Da die Effizienz für die Lichtstreuung proportional zum Volumen eines Teilchens zunimmt, ist ein Zerbrechen der Nadeln in kleinere Einheiten vorteilhaft, um eine Trübung des Kunststoffkomposits minimal zu halten.

Es ist deshalb besonders vorteilhaft, dass in dem hier vorgestellten Verfahren die Partikel mit nadelförmiger Morphologie zerbrochen werden konnten bzw. dass eine Echtzerkleinerung der Partikel vorliegt.

In den Kunststoff-Folien bevorzugt eingearbeitet sind isolierte Primärpartikel nadelförmiger Morphologie, die gegenüber der Ausgangspartikelgröße durch das Verfah-

ren der Nasszerkleinerung etwa auf die Hälfte der Ausgangsgröße der längsten Achse der Primärpartikel echtzerkleinert wurden. Durch die echtzerkleinerten nadelförmigen Primärpartikel in den Kunststoff-Folien konnte eine geringere Trübung des Komposits im Vergleich zu den nicht echtzerkleinerten Primärpartikeln nadelförmiger Morphologie erreicht werden.

Bevorzugt werden Polymerkomposite auf Polyamidbasis und auf (thermoplastischer) Polyurethanbasis mit Titandioxid und Cerdioxid als Füllstoffen. Besonders bevorzugt sind dabei Polyamidfolien und (thermoplastische) Polyurethanfolien mit einer Kunststoffdicke von kleiner als 200 µm.

Kunststoffkomposite, die magnetische Oxide wie beispielsweise Magnetit oder Maghemit als Füllstoffe enthalten, zeigen magnetische Eigenschaften.

Gegenstand der Anmeldung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kunststoffkomposite zur Herstellung von Formkörpern.

Weiterhin sind Gegenstand Formkörper, hergestellt aus erfindungsgemäßen Kunststoffkompositen und die in den Ansprüchen beschriebenen Verfahren.

Gegenstand der Anmeldung sind weiterhin erfindungsgemäße Kunststoffkomposite, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung als Primärpartikel, Agglomerat, Aggregat und/oder als Mischung davon vorliegt, wobei die Agglomerate sowie Aggregate eine mittlere Partikelgröße von weniger als 100 nm aufweisen.

Gegenstand der Anmeldung sind Kunststoffkomposite enthaltend wenigstens eine feindispers verteilte oxidische Verbindung (Komponente a) mit einer mittleren Partikelgröße von kleiner als 100 nm, bei der es sich um ein Oxid der Elemente Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Wi, Ce, In, Hf, Fe handelt, wobei von diesen Oxiden einzelne oder Mischungen von Oxiden aus dieser Gruppe verwendet werden können und/oder Umsetzungsprodukte von Oxiden der Metalle der vierten, fünften und sechsten

Nebengruppe (IVb, Vb, VIb) des PSE mit Hydroxiden und/oder Carbonaten der Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe (I, II) des PSE.

Weiterer Gegenstand sind erfindungsgemäße Kunststoffkomposite, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmatrix aus Polyamidfolien mit einer Dicke kleiner als 200 mm besteht und die Titandioxidpartikel im Komposite eine ellipsoide Morphologie aufweisen und die längste Achse kleiner als 50 nm, bevorzugt kleiner als 40 nm ist.

Gegenstand der Anmeldung sind auch erfindungsgemäße Kunststoffkomposite, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmatrix aus Polyamidfolien mit einer Dicke kleiner als 200 µm besteht, wobei die Polyamidfolie auch Bestandteil einer Verbundfolie sein kann.

Die Erfindung betrifft Kunststoffkomposite enthaltend wenigstens ein Oxid der Elemente Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Wi, Ce, In, Hf, Fe, wobei von diesen Oxiden einzelne aber auch Mischungen von Oxiden aus dieser Gruppe verwendet werden können und/oder Umsetzungsprodukte von Oxiden der Metalle der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (IVb, Vb, VIb) des Periodensystems (PSE) mit Hydroxiden und/oder Carbonaten der Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe (I, II) des PSE, wie zum Beispiel $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, mit einer sphärischen Morphologie und einer mittleren Primärpartikelgröße von weniger als 50 nm, bevorzugt weniger als 30 nm und besonders bevorzugt weniger 15 nm und/oder einer nadelförmigen bzw. ellipsoiden Morphologie, wobei die längste Achse kleiner als 100 nm ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Herstellung dieser Kunststoffkomposite basierend auf durch Nasszerkleinerung erhaltenen Suspensionen enthaltend Verbindungen der Komponente a).

(b) gegebenenfalls einem pH-Regulator

(c) gegebenenfalls Wasser und/oder ein organisches Lösemittel

(d) ein oder mehrere Monomere

(e) gegebenenfalls weitere an sich übliche Hilfsstoffe wie beispielsweise Tenside und Polymere, bevorzugt Tenside.

Anschließend setzt man den erfindungsgemäßen Suspensionen - gegebenenfalls einen weiteren Anteil - der Komponente (d) sowie gegebenenfalls erforderliche Polymerisationsinitiatoren zu. Anschließend erfolgt die Polymerisation in auf dem Fachmann an sich bekannter Weise, z.B. durch eine Temperaturerhöhung.

Komponente a)

Zu den Verbindungen der Komponente a) gehören wenigstens ein Oxid der Elemente Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Wi, Ce, In, Hf, Fe, wobei von diesen Oxiden einzelne aber auch Mischungen von Oxiden aus dieser Gruppe verwendet werden können und/oder Umsetzungsprodukte von Oxiden der Metalle der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (IVb, Vb, VIb) des Periodensystems (PSE) mit Hydroxiden und/oder Carbonaten der Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe (I, II) des PSE, bevorzugt $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, mit einer sphärischen Morphologie und einer mittleren Primärpartikelgröße von weniger als 50 nm, bevorzugt weniger als 30 nm und besonders bevorzugt weniger 15 nm und/oder einer nadelförmigen bzw. ellipsoiden Morphologie, wobei die längste Achse kleiner als 300 nm, bevorzugt kleiner 200 nm, besonders bevorzugt kleiner 100 nm ist. ist.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Oxide können beispielsweise mit den folgenden Verfahren hergestellt werden: Flammhydrolyse, Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nukleation- und Wachstumsprozesse sowie Emulsions- und Mikroemulsionsverfahren.

Die Morphologie und mittlere Partikelgröße der Primärpartikel der Pulver und Pasten der Oxide kann mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden.

Vorzugsweise beträgt sie weniger als 50 nm, bevorzugt weniger als 30 nm und besonders bevorzugt weniger als 15 nm. Die Primärpartikel der Oxide können eine sphärische Morphologie besitzen. Sie können auch in Form ihrer Agglomerate bzw. Aggregate vorliegen, wobei diese eine mittlere Teilchengröße von weniger als 100 nm besitzen.

Die Primärpartikel können auch nadelförmig bzw. ellipsoider Morphologie sein. Die längste Achse sollte weniger als 300 nm betragen, bevorzugt weniger als 200 nm und besonders bevorzugt weniger als 100 nm.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Komponente a) sind Titandioxid und Cerdioxid.

Eine weitere besonders bevorzugte Komponente (a) ist auch $BaTiO_3$.

Weiterhin bevorzugt sind Eisenoxide (Hämatit, Maghemit, Goethit, Magnetit).

Zu den bevorzugten Oxiden gehören auch Oxide mit einer endlichen Magnetisierung, beispielsweise Ferrite, insbesondere Maghemit und Magnetit.

Die in den erfindungsgemäßen Kunststoffkompositen enthaltenen Verbindungen der Komponente (a) können entweder in Form ihrer Primärpartikel, Agglomerate bzw. Aggregate von Primärpartikeln oder Mischungen der beiden vorliegen. Als Agglomerate bzw. Aggregate seien Teilchen verstanden, in denen mehrere Primärpartikel über van der Waals-Kräfte miteinander in Wechselwirkung stehen, oder in denen die

Primärpartikel durch Oberflächenreaktion oder „Versinterung" während des Herstellungsverfahrens miteinander verbunden sind.

Dabei können die Primärpartikel gegebenenfalls zusätzlich eine Umhüllung mit mindestens einem weiteren anorganischen Oxid aufweisen, bevorzugt ist dafür Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid und Aluminiumoxid.

Die Komponente (a) wird vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Komponente b)

Als Komponente b) sind pH-Regulatoren zu verstehen. Hierzu gehören anorganische Mineralsäuren wie beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure und organische Säuren wie beispielsweise Benzolsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure, Chloressigsäure, Terephthalsäure, Trichloressigsäure.
Besonders bevorzugt ist Benzolsulfonsäure.

Die Komponente (b) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Komponente c)

Geeignete Lösemittel (c) sind beispielsweise: Wasser, aliphatische C_1-C_4-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Diacetonalkohol, Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 100 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 1500 g/mol oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders be-

vorzugt Mono-C_1-C_4-alkylglykolether wie Ethylenglykolmonoalkyl-, -monomethyl-, -diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, ferner 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-pyrrolidon, N-Vinyl-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidon, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid.

Es kommen auch Gemische von Lösungsmitteln in der Komponente (c) in Betracht.

Die Komponente (c) wird vorzugsweise in einer Menge von 19 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 18 bis 12,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 16,9 bis 12,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Komponente d)

Geeignete Monomere d) sind beispielsweise:

Caprolactame, insbesondere ε-Caprolactam; Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure; Diamine, insbesondere Hexamethylendiamin; Polyole-Polyether; Polyole-Polyester; Diisocyanate, insbesondere Toluoldiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4′-Methylendi(phenylisocyanat), 4,4′-Methylendi(cyclohexylisocyanat).

Die Komponente (d) wird vorzugsweise in einer Menge von 75,9 bis 48 Gew.-%, insbesondere von 71,9 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 68 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Komponente e)

Als Komponente e) sind geeignete Hilfsmittel wie beispielsweise Tenside oder Polymere anzusehen.

Als Tenside sind Verbindungen anzusehen, die im Verzeichnis „Surfactants Europa, A. Directory of Surface Acitive Agents available in Europe„ (Edited by Gordon L. Hollis, Royal Socity of Chemistry, Cambridge (1995)) aufgeführt werden.

Die Komponente (e) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Verfahren:

Die erfindungsgemäßen Kunststoffkomposite werden aus Suspensionen der Komponenten (a), (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) hergestellt.

Zur Präparation der Suspensionen wird im allgemeinen die Komponente (a) in Pulverform oder in Form der wasserfeuchten Presskuchen zusammen mit einem Teil des pH-Regulators b) gegebenenfalls dem Lösemittel (c) und mit den Monomeren d) zu einer homogenen Mahlsuspension beispielsweise mittels Rührwerksbütte, Dissolver und ähnlichen Aggregaten, gegebenenfalls nach einer Vorzerkleinerung, angeschlagen (d.h. eingebracht und homogenisiert).

Die Nasszerkleinerung der Komponente (a) umfasst sowohl die Vorzerkleinerung als auch die Feinmahlung. Vorzugsweise liegt die Feststoffkonzentration der Komponente (a) der Suspension dabei oberhalb der gewünschten Konzentration der fertigen Suspension. Die gewünschte Endkonzentration wird vorzugsweise im Anschluss an die Vorzerkleinerung eingestellt. Im Anschluss an die Vorzerkleinerung erfolgt eine Mahlung auf die gewünschte Partikelfeinverteilung. Für diese Mahlung kommen Aggregate wie beispielsweise Kneter, Walzenstühle, Knetschnecken, Kugelmühlen, Rotor-Stator-Mühlen, Dissolver, Korundscheibenmühlen, Schwingmühlen und insbesondere schnellaufende, kontinuierlich oder diskontinuierlich beschickte Rührwerkskugelmühlen mit Mahlkörpern mit einem Durchmesser von 0,1 bis 5 mm in Frage. Die Mahlkörper können dabei aus Glas, Keramik oder Metall, z.B. Stahl sein. Die Mahltemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 250°C, in der Regel jedoch

bei Raumtemperatur, insbesondere unterhalb des Trübungspunktes des eingesetzten grenzflächenaktiven Mittels (Komponente e).

In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrenweise kann die Mahlung teilweise oder vollständig in einem Hochdruckhomogenisator oder in einem sogenannten Strahldispergator (bekannt aus DE-A-19 536 845) erfolgen, wodurch der Gehalt an Mahlkörperabrieb in der Suspension, bzw. die Abgabe von löslichen Stoffen aus den Mahlkörpern, auf ein Minimum reduziert bzw. vollständig vermieden werden kann.

In einer besonders bevorzugten Verfahrensweise führt die Nasszerkleinerung von ellipsoid bzw. nadelförmigen Primärpartikeln in einer Rührwerkkugelmühle bei Rührwerkgeschwindigkeiten von mindestens 3000 Umdrehungen pro Minute und Zerkleinerungskörper aus Zirkondioxid mit einer Korngröße zwischen 0,3 bis 0,4 mm zur Echtzerkleinerung d.h. zum Zerbrechen der ellipsoidförmigen Primärpartikel in kleinere Einheiten.

Um den Abrieb der Mühle in die Suspension weitestgehend zu vermeiden, und um die daraus resultierenden gefärbten Suspensionen zu verhindern, wird eine Rührwerkkugelmühle mit Innenauskleidung aus Siliciumcarbid und mit einem Keramikscheibenrührer aus Siliciumcarbid eingesetzt.

In einem Verdünnungsschritt wird die erhaltene Suspension in den gewünschten Monomeren der Komponente (d) und evt. mit weiteren pH-Regulatoren der Komponente b) eingemischt und homogenisiert, sowie auf die gewünschte Endkonzentration eingestellt.

Es besteht auch die Möglichkeit, nach der Nasszerkleinerung in der Rührwerkskugelmühle leicht flüchtige Lösemittel zu entfernen (beispielsweise mit einem Rotationsverdampfer) und nach evtl. Zugabe von weiteren Monomeren der Komponente (d) die Polymerisation vorzunehmen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Suspension nach der Nasszerkleinerung in der Rührwerkskugelmühle zu filtrieren (beispielsweise mit einer Filterpresse). Anschließend wird die so erhaltene Paste nach evt. Zugabe von weiteren Monomeren der Komponente d) und evt. pH-Regulatoren der Komponente b) polymerisiert.

Vor weiterem Gebrauch der Suspensionen werden diese gegebenenfalls fein filtriert, beispielsweise mittels 0,5 bis 5 µm Membran- oder Glasfiltern.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffkomposite werden auf Basis der Suspensionen der Komponenten (a), (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) hergestellt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Suspensionen werden polymerisiert.

Weiterhin sind die erforderlichen Polymerisationsinitiatoren zuzusetzen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Suspensionen können nach der Dispergierung in der Rührwerkskugelmühle auch getrocknet werden. Bevorzugt werden dabei Trocknungstemperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere 50 bis 120°C verwendet, wobei auch das Anlegen von Vakuum von Vorteil sein kann.

Die Trocknung erfolgt im allgemeinen unter Verwendung der üblichen Trocknungsapparaturen wie Schaufeltrockner, Trockenschränke, Sprühtrockner, Wirbelbettrockner, Gefriertrocknung etc. Der Restwassergehalt nach dem Trocknen beträgt vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt.

Die so getrocknete und modifizierte oxidische Verbindung (bzw. Additiv) kann mit Granulaten thermoplastischer Kunststoffe beispielsweise in einem Extruder in die Kunststoffmatrix eingearbeitet (compoundiert) werden.

Die so erfindungsgemäß hergestellten Kunststoffkomposite bestehen bevorzugt aus Polyamid oder (thermoplastischem) Polyurethan.

Die so erfindungsgemäß hergestellten Kunststoffkomposite bestehen besonders bevorzugt aus Polyamid und/oder (thermoplastischem) Polyurethan.

Die Erfindung betrifft Präparationen von Suspensionen folgender Zusammensetzung: Komponente (a) wird vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Die Komponente (b) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Die Komponente (c) wird vorzugsweise in einer Menge von 19 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 18 bis 12,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 16,9 bis 12,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Die Komponente (d) wird vorzugsweise in einer Menge von 75,9 bis 48 Gew.-%, insbesondere von 71,9 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 68 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Die Komponente (e) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpräparation, eingesetzt, wobei die Mengenangaben auf die Suspension bezogen sind.

Anschließend setzt man den erfindungsgemäßen Suspensionen, gegebenenfalls einen weiteren Anteil, die Komponente (d) sowie gegebenenfalls erforderliche Poly-

merisationsinitiatoren zu. Anschließend erfolgt die Polymerisation in auf dem Fachmann an sich bekannter Weise, z.B. durch eine Temperaturerhöhung.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Kunststoffkomposite dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmatrix aus Polyamidfolien mit einer Dicke kleiner als 200 µm besteht, wobei die Polyamidfolie auch gegebenenfalls Bestandteil einer Verbundfolie ist.

Der erfindungsgemäße fertige Polymerkomposit enthält 0,01-30 Gew.-% der Komponente a), bevorzugt 0,05-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5-5 Gew.-%.

Beispiele

Beispiel 1:

In 400 mL deionisiertem Wasser werden in kleinen Mengen nacheinander 1600 g ε-Caprolactam unter intensiver Durchmischung eines Laborrührers gelöst. Dieser Lösung werden 400 g an TiO_2 (Hombitec RM 300, Fa. Sachtleben) zugesetzt und mit einem Ultra-Turrax-Rührsystem homogenisiert. Anschließend wird in kleinen Mengen Benzolsulfonsäure zugesetzt und mittels des Ultra-Turrax-Rührsystems homogenisiert, bis der pH-Wert des Systems einen Wert zwischen pH = 3 bis pH = 4 aufweist.

Diese Suspension wird in einer Rührwerkskugelmühle, Drais-PML-V/H, unter Verwendung von Mahlkugeln aus Zirkonoxid mit einer Größe von 0,3 bis 0,4 mm, Zerkleinerungskörperfüllgrad 70%, Rührerdrehzahl 4000U/min über einen Zeitraum von 360 Minuten nasszerkleinert. Das Rührwerk und das Innenmaterial bestehen aus Siliciumcarbid.

Die Partikelcharakterisierung wurde mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) vorgenommen. Dabei wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Partikelgrößen der homogenisierten Suspension (vor der Nasszerkleinerung)	44 nm	65 nm	102 nm
Partikelgrößen nach der Nasszerkleinerung (210 Minuten)	21 nm	33 nm	51 nm

Dabei bedeutet (für Partikelgrößen der homogenisierten Suspension vor der Nasszerkleinerung) d_{10}, dass 10% aller Partikel nicht größer als 44 nm sind, d_{50} bedeutet, dass 50% aller Partikel nicht größer als 65 nm sind, und d_{90} bedeutet, dass 90 %

aller Partikel nicht größer als 102 nm sind. Als Partikel sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen.

Dabei bedeutet (für die Partikelgrößen nach der Nasszerkleinerung) d_{10}, dass 10% aller Partikel nicht größer als 21 nm sind, d_{50} bedeutet, dass 50% aller Partikel nicht größer als 33 nm sind und d_{90} bedeutet, dass 90% aller Partikel nicht größer als 51 nm sind. Als Partikel sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen.

In einer zylindrisch-doppelwandigen Glasapparatur mit beheiztem Ablass, einem Füllvolumen von ca. 1 Liter und Metall-Spiralrührer werden zu 940 g einer ε-Caprolactamschmelze bei 90°C 60 g der nasszerkleinerten Suspension gegeben. Nach 3-fachem N_2-Ausgleich wird unter Rühren auf 200°C aufgeheizt. Nach einer Stunde bei 200°C wird die Temperatur auf 270°C erhöht und 4 Stunden dabei gehalten. Anschließend wird die Schmelze abgesponnen und der erhaltene Strang granuliert. Nach 10 stündiger Extraktion mit Wasser in der Soxhlet-Apparatur wird das Granulat 48 Stunden im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Das trockene Material wird auf einer herkömmlichen Flachfolienanlage mit Einfachschneckenextruder zu einer Monoflachfolie mit 300mm Breite und 50µm Dicke bei 270°C Massetemperatur und 90°C Chillrolltemperatur verarbeitet. Im Detail besteht die Anlage (Bauart Fa. Kuhne) aus folgenden Einheiten:

Schneckendurchmesser:	37 mm
Schneckenlänge:	24 D
Entgasung:	nein
Einzugsbuchse:	glatt
Düse:	300 mm, Flexlippe
Lippenspalt:	0,8 mm
Chillroll-Abzug:	Fa. Somatec
Gießwalze, verchromt	

Die Folie weist eine Stärke von 50 µm auf und enthält 1 Gew.-% TiO_2. Sie erscheint transparent und weist keine Stippen an der Oberfläche auf. Ihre UV-Schutzeigenschaften sind aus folgender Tabelle ersichtlich, in der die Werte der Lichttransmission im Vergleich zu einer reinen, ungefüllten Polyamidfolie aufgetragen sind.

Wellenlänge (nm)	Transmission (%) **Polyamidfolie** (1 % TiO_2 - nasszerkleinert)	Transmission (%) **Polyamidfolie** Pur
250	0,0	41
300	0,003	66
350	7	76
400	49	82
450	66	85
500	75	87
550	80	88
600	83	89
650	85	90
700	86	90

Beispiel 2 (Vergleich):

In 400 mL deionisiertem Wasser werden in kleinen Mengen nacheinander 1600 g ε-Caprolactam unter intensiver Durchmischung eines Laborrührers gelöst. Zu dieser Lösung werden 400 g an TiO_2 (Hombitec RM 300, Fa. Sachtleben) zugesetzt und mit einem Ultra-Turrax-Rührsystem homogenisiert.

In einer zylindrisch-doppelwandigen Glasapparatur mit beheiztem Ablass, einem Füllvolumen von ca. 1 Liter und Metall-Spiralrührer werden zu 940 g einer ε-Caprolactamschmelze bei 90°C 60 g der Suspension zugegeben. Nach 3-fachem N_2-Ausgleich wird unter Rühren auf 200°C aufgeheizt. Nach einer Stunde bei 200°C wird die Temperatur auf 270°C erhöht und 4 Stunden dabei gehalten. Anschließend

wird die Schmelze abgesponnen und der erhaltene Strang granuliert. Nach 10 stündiger Extraktion mit Wasser in der Soxhlet-Apparatur wird das Granulat 48 Stunden im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Das trockene Material wird auf einer herkömmlichen Flachfolienanlage mit Einfachschneckenextruder zu einer Monoflachfolie mit 300mm Breite und 50µm Dicke bei 270°C Massetemperatur und 90°C Chillrolltemperatur verarbeitet. Im Detail besteht die Anlage (Bauart Fa. Kuhne) aus folgenden Einheiten:

Schneckendurchmesser:	37 mm
Schneckenlänge:	24 D
Entgasung:	nein
Einzugsbuchse:	glatt
Düse:	300 mm, Flexlippe
Lippenspalt:	0,8 mm
Chillroll-Abzug:	Fa. Somatec
Gießwalze, verchromt	

Die Folie weist eine Stärke von 50 µm auf und enthält 1 Gew.-% TiO_2. Sie erscheint transparent und weist Stippen an der Oberfläche auf. Sie weist zusätzlich eine höhere Streuwirkung für Licht auf als die Folie im Beispiel 1. Der Vergleich wird in der folgenden Tabelle dargestellt:

		Vergleich	Beispiel 1
Wellen-länge (nm)	Transmission (%) Polyamidfolie Pur	Transmission (%) Polyamidfolie (1 % TiO_2 – nicht nasszerkleinert)	Transmission (%) Polyamidfolie (Bsp. 1) (1 % TiO_2 – nasszerkleinert)
250	41	0,0	0,0
300	66	0,015	0,003
350	76	4	7
400	82	30	49
450	85	48	66
500	87	59	75
550	88	67	80
600	89	72	83
650	90	76	85
700	90	79	86

Beispiel 3:

500 g Hämatit (Sicotrans L2816® BASF, Primärpartikelgröße: Länge ca. 100 nm, Breite ca. 10 nm mit Agglomeratgrößen von bis zu mehreren µm, bestimmt mittels Transmissionselektronenmikroskopie) werden in 2000 g einer Lösung aus ε-Caprolactam in deionisiertem Wasser (80 Gew.Tln. ε-Caprolactam und 20 Gew.-Tln. Wasser) unter intensiver Durchmischung mit einem Laborrührer eingerührt und der pH-Wert mit einer Benzolsulfonsäurelösung auf pH 2,5 eingestellt.

Diese Suspension wird in einer Rührwerkskugelmühle, Drais-PML-V/H, unter Verwendung von Mahlkugeln aus Zirkonoxid mit einer Größe von 0,3 bis 0,4mm, Zerkleinerungskörperfüllgrad 70%, Rührerdrehzahl 4000U/min über einen Zeitraum von 30 Minuten bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3 nasszerkleinert. Das Rührwerk und das Innenmaterial der Mühle bestehen aus Siliciumcarbid.

Die Partikelcharakterisierung wurde mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) vorgenommen. Dabei wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

d_{10}	d_{50}	d_{90}
19 nm	29 nm	46 nm

Dabei bedeutet d_{10}, dass 10 % aller Partikel nicht größer als 19nm sind, d_{50} bedeutet, dass 50 % aller Partikel nicht größer als 29 nm sind, und d_{90} bedeutet, dass 90 % aller Partikel nicht größer als 46nm sind. Als Teilchen sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen.

Es wurden keine Partikel mit einer Partikelgröße von oberhalb 100 nm gefunden.

Beispiel 4:

890 g Maghemitpresskuchen (Bayer AG, Primärpartikeldurchmesser 10 nm mit Agglomeratgrößen von bis zu mehreren µm, bestimmt mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Feststoffgehalt beträgt 45 Gew.-%) werden in 1610 g einer Lösung aus ε-Caprolactam in Wasser (80 Gew.-Tln. ε-Caprolactam und 20 Gew.-Tln. Wasser) unter intensiver Durchmischung mit einem Ultraturrax eindispergiert und der pH-Wert mit einer Benzolsulfonsäurelösung auf pH 2,5 eingestellt.

Diese Suspension wird in einer Rührwerkskugelmühle, Drais-PML-V/H, unter Verwendung von Mahlkugeln aus Zirkonoxid mit einer Größe von 0,3 bis 0,4 mm, Zerkleinerungskörperfüllgrad 70 %, Rührerdrehzahl 4000U/min über einen Zeitraum von 60 Minuten bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3 nasszerkleinert. Das Rührwerk und das Innenmaterial der Mühle bestehen aus Siliciumcarbid. Anschließend wird die Suspension unter Druck über ein Filtersieb mit einer Maschenweite von 5 µm filtriert.

Die Partikelcharakterisierung wurde mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) vorgenommen. Dabei wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

d_{10}	d_{50}	d_{90}
23 nm	40 nm	107 nm

Dabei bedeutet d_{10}, dass 10 % aller Partikel nicht größer als 23 nm sind, d_{50} bedeutet, dass 50 % aller Partikel nicht größer als 40 nm sind, und d_{90} bedeutet, dass 90 % aller Partikel nicht größer als 107 nm sind. Als Teilchen sind in diesem Zusammenhang sowohl Primärpartikel als auch Aggregate bzw. Agglomerate zu verstehen.

Beispiel 5:

250g einer Suspension hergestellt nach Beispiel 3, Hämatit enthaltend (Sicotrans L2816®, BASF), wurden in 750 g eines Gemisches aus ε-Caprolactam/Wasser (80 Gew.-Tln. ε-Caprolactam und 20 Gew.-Tln. Wasser) 10 Minuten mit einem Ultra-Turrax-Rührer homogenisiert. Die homogenisierte Suspension wurde dann in eine zylindrische-doppelwandige Glasapparatur mit beheiztem Ablass, einem Füllvolumen von ca. 1 Liter und Metall-Spiralrührer eingefüllt. Nach 3-fachem N_2-Ausgleich wurde unter Rühren auf 200°C aufgeheizt. Nach einer Stunde bei 200°C wirde die Temperatur auf 270°C erhöht und 4 Stunden dabei gehalten. Anschließend wurde die Schmelze abgesponnen und der erhaltene Strang granuliert. Nach 10 stündiger Extraktion mit Wasser in der Soxhlet-Apparatur wurde das Granulat 48 Stunden im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Zur Charakterisierung des Kompositen wurden Dünnschnitte des Stranges angefertigt und mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen evaluiert. Es resultierten dabei Komposite mit einer vollständigen Primärpartikelverteilung der Hämatitpartikel in

der Polymermatrix. In den identifizierten elektronenmikroskopischen Aufnahmen waren keine Agglomerate zu identifizieren.

Beispiel 6:

312 g einer Suspension hergestellt nach Beispiel 4, Maghemit enthaltend (Bayer AG), wurde in 688 g eines Gemisches aus ε-Caprolactam/Wasser (80 Gew.-Tln. ε-Caprolactam und 20 Gew.-Tln. Wasser) 10 Minuten mit einem Ultra-Turrax-Rührer homogenisiert. Die homogenisierte Suspension wird dann in eine zylindrische-doppelwandige Glasapparatur mit beheiztem Ablass, einem Füllvolumen von ca. 1 Liter und Metall-Spiralrührer eingefüllt. Nach 3-fachem N_2-Ausgleich wird unter Rühren auf 200°C aufgeheizt. Nach einer Stunde bei 200°C wird die Temperatur auf 270°C erhöht und 4 Stunden dabei gehalten. Anschließend wird die Schmelze abgesponnen und der erhaltene Strang granuliert. Nach 10 stündiger Extraktion mit Wasser in der Soxhlet-Apparatur wird das Granulat 48 Stunden im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Zur Charakterisierung des Komposits werden Dünnschnitte des Stranges angefertigt und mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen evaluiert. Es resultierten dabei Komposite mit einem hohen Primärpartikelanteil und Agglomeraten, bzw. Aggregaten aus Primärpartikeln. 90 % der Agglomerate, bzw. Aggregate weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von weniger als 100 nm auf.

Patentansprüche

1. Kunststoffkomposite enthaltend wenigstens eine feindispers verteilte oxidische Verbindung (Komponente a) mit einer mittleren Partikelgröße von kleiner als 100 nm, bei der es sich um ein Oxid der Elemente Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Wi, Ce, In, Hf, Fe handelt, wobei von diesen Oxiden einzelne oder Mischungen von Oxiden aus dieser Gruppe verwendet werden können und/oder Umsetzungsprodukte von Oxiden der Metalle der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (IVb, Vb, VIb) des PSE mit Hydroxiden und/oder Carbonaten der Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe (I, II) des PSE.

2. Kunststoffkomposite gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmatrix aus Polyamid und Polyurethan besteht.

3. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmatrix aus Polyamid besteht.

4. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmatrix aus Polyamidfolien mit einer Dicke kleiner als 200 µm besteht, wobei die Polyamidfolie auch Bestandteil einer Verbundfolie sein kann.

5. Kunststoffkomposite gemäß Anspruch 4, wobei der Anteil der Komponente a) gemäß Anspruch 1 0,01-30 Gew.-% beträgt.

6. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung eine sphärische Morphologie mit einer mittleren Partikelgröße von weniger als 50 nm, bevorzugt weniger als 30 nm und besonders bevorzugt weniger 15 nm aufweist.

7. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung eine nadelförmige oder ellipsoide Morphologie aufweist, wobei die längste Achse kürzer als 300 nm, bevorzugt kürzer als 200 nm und besonders bevorzugt kürzer als 100 nm ist.

8. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung als Primärpartikel, Agglomerat, Aggregat und/oder als Mischung davon vorliegt, wobei die Agglomerate sowie Aggregate eine mittlere Partikelgröße von weniger als 100 nm aufweisen.

9. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffmatrix aus Polyamidfolien mit einer Dicke kleiner als 200 µm besteht und die Titandioxidpartikel eine ellipsoide Morphologie aufweisen und die längste Achse kleiner als 50 nm, bevorzugt kleiner als 40 nm ist.

10. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung der Komponente (a) ein Umsetzungsprodukt von Oxiden der Metalle der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (IVb, Vb, VIb) des Periodensystems (PSE) mit Hydroxiden und/oder Carbonaten der Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe (I, II) des PSE ist.

11. Kunststoffkomposite gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung der Komponente (a) $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, und/oder $SrZrO_3$ ist.

12. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung der Komponente (a) Titandioxid ist.

13. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung der Komponente (a) Cerdioxid ist.

14. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung der Komponente (a) $BaTiO_3$ ist.

15. Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidische Verbindung der Komponente (a) Eisenoxid ist.

16. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffkompositen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Suspension der feinpartikulären oxidischen Verbindung der Komponente (a) durch Nasszerkleinerung bei definierten pH-Werten, bevorzugt zwischen pH = 3 und pH = 5, hergestellt wird und diese anschließend zu Kunststoffkompositen polymerisiert wird.

17. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffkompositen gemäß Anspruch 1 und Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Nasszerkleinerung von ellipsoiden Partikeln eine Echtzerkleinerung der Primärpartikel auf mindestens die Hälfte der Ausgangsgröße, d.h. Achsenlänge erfolgt.

18. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffkompositen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Suspension der feinpartikulären oxidischen Verbindung der Komponente (a) durch Nasszerkleinerung hergestellt und anschließend getrocknet wird und das so getrocknete und modifizierte Oxid bzw. Additiv mit Granulaten thermoplastischer Kunststoffe in die Kunststoffmatrix eingearbeitet wird.

19. Verwendung der Kunststoffkomposite gemäß Ansprüchen 1 bis 18 zur Herstellung von Formkörpern.

20. Formkörper hergestellt gemäß Anspruch 19.

21. Folien hergestellt gemäß Anspruch 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 00/01289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K3/22 C08K3/26 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 665 265 A (BASF AG) 2 August 1995 (1995-08-02) column 5, line 18 - line 37 claims 1,2,6 ---	1-3,5,8, 16,19,20
A	DE 195 00 377 A (CHEIL SYNTHETICS INC) 7 September 1995 (1995-09-07) table 1 claims 1-4 ---	1-21
X	EP 0 767 196 A (CATALYSTS & CHEM IND CO) 9 April 1997 (1997-04-09) table 1 claims 1-6 ---	1,5, 19-21
X	WO 96 09348 A (SCHULMAN A PLASTICS) 28 March 1996 (1996-03-28) claims 1-11 -----	1,5, 19-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 June 2000	11/07/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Siemens, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter ional Application No
PCT/EP 00/01289

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0665265 A	02-08-1995	DE 4402873 A	03-08-1995
		JP 8245827 A	24-09-1996
DE 19500377 A	07-09-1995	JP 8027286 A	30-01-1996
		US 5475046 A	12-12-1995
EP 0767196 A	09-04-1997	US 5935700 A	10-08-1999
		WO 9533787 A	14-12-1995
WO 9609348 A	28-03-1996	DE 4433018 C	25-04-1996
		EP 0729489 A	04-09-1996

Plastics composites containing metal oxides

This invention relates to UV-absorbing plastics composites based on fine particulate fillers or on fillers which contain oxide compounds of metals, and also relates to a process for producing them. The composites which are particularly preferred in this respect are plastics films made of polyamide and (thermoplastic) polyurethane, which provide improved protection from UV to products packed therein, such as foodstuffs for example, and which despite this maintain their transparency.

Commercially available molecular UV absorbers, such as the Tinuvins made by Ciba, cannot be used in polymer films for the packaging of foodstuffs, for toxicological reasons. When particulate UV stabilisers are used, such as titanium dioxide or cerium dioxide for example, there is considerable formation of haze and pinholes in films when commercial powders are incorporated, due to agglomeration of the powders; this results in products which do not possess the desired properties.

The object of the present invention was therefore to produce plastics composites comprising particulate UV stabilisers, which in addition to the desired UV protection of the plastics and of the packed material possess a plastics surface which is free from pinholes.

Fillers are used in plastics to improve the mechanical properties (e.g. Young's modulus, impact toughness, tensile strength), to increase thermal stability and thermal and electrical conductivity, to improve the stability to UV or to provide colour-imparting properties. They are generally added in a quantitative proportion of up to 60 % by weight. Examples of fillers such as these include: talc, mica, kaolin, glass fibres, oxides, carbon black and starch.

Most fillers are not used until they have been given a surface treatment. This comprises surface treatment (or surface modification) e.g. with polymers, in order to achieve good compatibility of the fillers in the plastics matrix.

Methods have already become known from DD-A-0 279 681 by means of which fine particulate suspensions of oxide particles can be prepared by wet comminution (wet grinding) as fillers for plastics. Particles of particle size > 1 nm are obtained by this wet comminution process.

A wet milling process for producing layer silicates (kaolinite) has become known from DD-A-0 284 684. The last line of the abstract of this document gives the impression that particle diameters of 0.05 to 0.3 µm, namely down to 0.05 µm (corresponding to 50 nm) can be obtained. This information is obviously a printing error, since it is stated on page 2 of this document, in the section entitled "Explanation of the essence of the invention", line 8, that proportions of cationic dispersing agents amounting to 0.05 to 0.3 % by weight of the kaolin to be ground are added to the grinding suspension.

The production of suspensions with an average particle diameter less than 100 nm by this process has not been described hitherto (M. Pahl: Zerkleinerungstechnik, Verlag TÜL Rheinland; K. Höffl: Zerkleinerungs- und Klassiermaschinen, Springer Verlag). M. Pahl and K. Höffel do in fact mention the particle size range of the wet comminuted suspensions as comprising particle sizes less than 10 µm, without explicitly quoting a lower limit or providing a teaching as to how suspensions of small particles of this type could be prepared. From a tender supplied by the IKTS (Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe) in Dresden, ceramic high-performance grinding balls for a range of comminution between 0.1 and 200 µm are offered for sale. The range of wet comminution is defined there as down to 0.1 µm.

Examples of widely used fine particulate fillers for plastics with primary particle sizes < 100 nm include silica (Aerosil®) and carbon black:
Aerosil® (Degussa AG; Graphic Series Pigments: Hydrophobic Aerosil®, production, properties and uses) comprises primary particles of 5 to 50 nm diameter; carbon black (Degussa AG; Graphic Series Pigments: Carbon black pigments and pigment-carbon black preparations for plastics) comprises primary particle diameters of 10 to 100 nm. However, both these products themselves consist of agglomerates of primary particles.

These so-called secondary particles have diameters within the range of several hundred nm.

Fine particulate powders with a primary particle diameter < 100 nm have a tendency to agglomerate, due to high van der Waals forces; moreover, higher capillary forces are active in pastes, so that it is not possible to utilise the advantages of these powders (Nanostructured Materials 8 (4), 399 (1997)).
When aggregation of these fine particulate powders occurs, due to sintering, partial melting or surface reactions for example, sintered bridges are formed which no longer permit re-dispersion to be effected (Nanostructured Materials, *ibid.*).

Examples of other fine particulate fillers for plastics include colloidal SiO_2 suspensions with primary particle diameters between 5 and 150 nm (DD-A-0 232 288), and $BaSO_4$ with an average particle diameter less than 200 nm 5 (EP-A-0 354 609).

It is known from DE-A-19 540 623 that when fine particles which are free from agglomerates are incorporated in organic or in organically modified inorganic particles in polymer matrices, a hitherto unknown qualitative jump in mechanical and thermodynamic properties can occur, for example, which considerably improves the properties in use of composite materials of this type. One crucial factor in order to achieve this effect is that the fillers are incorporated in the matrix phase not as agglomerated powders but in the form of a stabilised suspension which is (substantially) free from agglomerates, and this agglomerate-free state (optionally achieved by suitable surface modification of the particles) is also retained in the final composite material. It is known from the same publication that surface modifiers with a molecular weight < 500, which are claimed to prevent agglomeration of the particles in the plastics matrix, are added to commercial colloidal suspensions or to freshly precipitated suspensions consisting of inorganic particles in the fine particulate range (< 200 nm).

Methods which have become known hitherto, e.g. from DE-A-19 540 623, describe the use of commercial colloidal suspensions which are generally obtained from

precipitation reactions and which consist of inorganic particles in the fine particulate range with particle sizes less than 200 nm. Dispersing agents (surface modifiers) with a molecular weight less than 500 are added to these suspensions in order to prevent agglomeration of the particles in the plastics matrix.

Surprisingly, it has been found that UV-absorbing plastics composites based on fine particulate fillers which contain oxide compounds of metals can be produced by the process described below, wherein the transparency of the mouldings is maintained. Products which are particularly preferred are plastics films made of polyamide and (thermoplastic) polyurethane, and in particular make it possible to provide improved protection from UV to products packed therein, such as foodstuffs for example.

For spherical particles between 0.5 and 50 nm, the primary particle size of the oxide compounds of metals which are used falls between 0.5 and 55 nm. For acicular (or ellipsoidal) particles, the major axis has a value less than 300 nm. These particles, agglomerates or aggregates are wet-comminuted according to the invention.

Surprisingly, concentrated suspensions having average particle diameters less than 100 nm can be produced by wet comminution according to the present invention from fine particulate oxide compounds of metals. The suspensions are produced in the solvents or reactive monomers which are required for subsequent polymerisation to form the corresponding plastics composites.

The suspension is subsequently polymerised, optionally after further dilution with monomers, to form plastics composites.

Wet comminution is effected in an agitated ball mill at a defined pH and in the presence of pH regulators at pHs of pH = 3 to pH = 5. The suspensions which are prepared in this manner exhibit a high degree of stability as regards agglomeration and sedimentation.

The potential for absorbing UV light can even be determined for the suspensions which contain TiO_2. It has been shown that acicular particles even exhibit a higher absorption efficiency than do spherical particles. Due to this effect, when acicular particles are incorporated in a plastics composite an even more effective extent of UV protection can be achieved than when the same weight of spherical particles is used. The following Table compares the absorption coefficients (as a function of wavelength) of a suspension consisting of acicular primary particles with a length of about 80 nm and a thickness of about 10 nm with that of spherical primary particles (diameter about 10 nm).

Wavelength	Absorption coefficient [(litre/(g*cm)] *Needles*	Absorption coefficient [(litre/(g*cm)] *Spheres*
300 nm	37.2	19.1
325 nm	15.9	7.2
350 nm	8.3	2.4
375 nm	5.5	0.96
400 nm	3.1	0.55
425 nm	2.3	0.4
450 nm	1.7	0.31
475 nm	1.3	0.25
500 nm	1.0	0.21
550 nm	0.7	0.15
600 nm	0.36	0.11

The average particle diameter of the suspensions is defined as the d_{50} value obtained by the ultracentrifuge process (distribution by weight). d_{50} means that 50 % of the particles (with respect to weight) are smaller than the given size.

One important point relating to the UV protection of many polymer materials is that the UV absorber should exhibit behaviour which is optically neutral. For transparent plastics in particular, the UV absorber should not make a significant contribution to

light scattering and thus to the haze of the composite. Since the efficiency of light scattering increases in proportion to the volume of a particle, breakage of the needles into smaller units is advantageous in order to maintain a minimum haze of the plastics composite.

It is therefore particularly advantageous in the process proposed here that particles with an acicular morphology can be broken, or that genuine comminution of the particles occurs.

The particles which are preferably incorporated in plastics films are isolated primary particles with an acicular morphology which, compared with the initial particle size, are genuinely comminuted by the wet comminution process to about half the initial size of the major axis of the primary particles. Due to the genuinely comminuted acicular primary particles in the plastics films, a lower degree of haze of the composite can be achieved compared with non-genuinely comminuted primary particles of acicular morphology.

The preferred polymer composites are those based on polyamide or on (thermoplastic) polyurethane and which contain titanium dioxide or cerium dioxide as fillers. Polyamide films and (thermoplastic) polyurethane films with a thickness of plastics material of less than 200 μm are particularly preferred.

Plastics composites which contain magnetic oxides as fillers, such as magnetite or maghemite for example, exhibit magnetic properties.

The present Application relates to the use of the plastics composites according to the invention for the production of mouldings.

The present invention further relates to mouldings produced from composites according to the invention and to the process described in the claims.

The present invention also relates to plastics composites according to the invention, characterised in that the oxide compound exists as a primary particle, agglomerate, aggregate and/or as a mixture thereof, wherein said agglomerates and aggregates have an average particle size of less than 100 nm.

The present invention further relates to plastics composites containing at least one oxide compound (component a) which is distributed in finely dispersed form and which has an average particle size less than 100 nm, which is an oxide of the elements Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Bi, Ce, In, Hf or Fe, wherein of these oxides individual oxides or mixtures of oxides of this group can be used, and/or reaction products can be used of oxides of metals of sub-groups four, five and six (IVb, Vb, VIb) of the PTE with hydroxides and/or carbonates of metals of main groups one and two (I, II) of the PTE.

The present invention further relates to plastics composites according to the invention, characterised in that the plastics matrix consists of a polyamide film with a thickness less than 200 mm and the titanium dioxide particles in the composite have an ellipsoidal morphology and the major axis thereof is smaller than 50 nm, preferably smaller than 40 nm.

The present invention further relates to plastics composites according to the invention, characterised in that the plastics matrix consists of a polyamide film with a thickness less than 200 mm, wherein the polyamide film can also be a constituent of a composite film.

The invention relates to plastics composites containing at least one oxide of the elements Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Bi, Ce, In, Hf or Fe, wherein of these oxides individual oxides or mixtures of oxides of this group can be used, and/or reaction products can be used of oxides of metals of sub-groups four, five and six (IVb, Vb, VIb) of the periodic table of the elements (PTE) with hydroxides and/or carbonates of metals of main groups one and two (I, II) of the PTE, such as $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, which have a spherical morphology and which have an average primary particle size less than 50 nm, preferably less than 30 nm, most

preferably less than 15 nm, and/or which have an acicular or ellipsoidal morphology, wherein the major axis is smaller than 100 nm.

The invention also relates to the production of these plastics composites, which are based on suspensions which are obtained by wet comminution and which contain compounds of component a),

(b) optionally a pH regulator,

(c) optionally water and/or an organic solvent,

(d) one or more monomers,

(e) optionally further customary adjuvant substances known in the art, such as surfactants and polymers, preferably surfactants.

Component (d), or optionally a further proportion thereof, as well as polymerisation initiators which may be necessary, are subsequently added to the suspensions according to the invention. This is followed by polymerisation in a manner which is known to one skilled in the art, e.g. by raising the temperature.

Component a)

Compounds of component a) comprise at least one oxide of the elements Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Bi, Ce, In, Hf or Fe, wherein of these oxides individual oxides or mixtures of oxides of this group can be used, and/or reaction products can be used of oxides of metals of sub-groups four, five and six (IVb, Vb, VIb) of the periodic table of the elements (PTE) with hydroxides and/or carbonates of metals of main groups one and two (I, II) of the PTE, such as $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, which exhibit spherical morphology and which have an average primary particle size of less than 50 nm, preferably less than 30 nm, most preferably less than 15 nm, and/or which exhibit acicular or ellipsoidal morphology, wherein the major axis is smaller than 300 nm, preferably smaller than 200 nm, most preferably smaller than 100 nm.

The oxides according to the invention can be produced by the following processes, for example: flame hydrolysis, flame pyrolysis, plasma processes, sol-gel processes, controlled nucleation and growth processes, and emulsion and micro-emulsion processes.

The morphology and average particle size of the primary particles of powders and pastes of these oxides can be determined by means of electron microscope photographs.

The primary particles are preferably smaller than 50 nm, more preferably smaller than 30 nm and most preferably smaller than 15 nm. The primary particles of these oxides may exhibit spherical morphology. They may also be present in the form of agglomerates or aggregates, wherein these have an average particle size less than 100 nm.

The primary particles may also exhibit acicular or ellipsoidal morphology. The major axis should be smaller than 300 nm, preferably smaller than 200 nm, most preferably smaller than 100 nm.

Titanium dioxide and cerium dioxide are particularly preferred compounds of component a).

$BaTiO_3$ is another particularly preferred example of component a).

Iron oxides (haematite, maghemite, goethite, magnetite) are also preferred.

The preferred oxides also include oxides which exhibit a finite extent of magnetisation, for example ferrites, particularly maghemite and magnetite.

The compounds of component a) which are contained in the plastics composites according to the invention can either exist in the form of primary particles, or in the form of agglomerates or aggregates of primary particles or mixtures of the two.

Agglomerates or aggregates are to be understood as particles in which a plurality of primary particles interact with each other via van der Waals forces, or in which the primary particles are bonded to each other by surface reactions or "sintering" during the production process.

The primary particles can also additionally comprise a coating containing at least one further inorganic oxide. Silica, zirconia and alumina are preferred for this purpose.

Component a) is preferably used in an amount from 2 to 60 % by weight, particularly from 4 to 50 % by weight, most preferably from 5 to 30 % by weight, with respect to the preparation, wherein these quantitative data are given with respect to the suspension.

Component b)

Component b) is to be understood to be a pH regulator. These comprise inorganic mineral acids such as sulphuric acid, hydrochloric acid, nitric acid or perchloric acid and organic acids such as benzenesulphonic acid, 1-naphthalene-sulphonic acid, chloroacetic acid, terephthalic acid or trichloroacetic acid.
Benzenesulphonic acid is preferred.

Component (b) is preferably used in an amount from 0.001 to 10 % by weight, particularly from 0.01 to 5 % by weight, most preferably from 0.01 to 1 % by weight, with respect to the preparation, i.e. with respect to the suspension.

Component c)

Examples of suitable solvents (c) include: water, aliphatic C_1-C_4 alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol or tert.-butanol, aliphatic ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or diacetone alcohols, polyols such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, trimethylolpropane, polyethylene glycol with an average molecular weight of 100 to 4000, preferably 400 to 1500 g/mol, or glycerol; monohydroxyethers, most preferably mono-C_1-C_4 alkyl glycol ethers such as ethylene

glycol monoalkyl, monomethyl-, -diethylene glycol monobutyl ethers, dipropylene glycol monoethyl ether, and also 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethylpyrrolidone, N-vinylpyrrolidone, 1,3-dimethylimidazolidone; dimethylacetamide and dimethylformamide.

Mixtures of solvents can also be used in component (c).

Component (c) is preferably used in an amount from 10 to 70 % by weight, particularly from 60 to 80 % by weight, most preferably from 15 to 40 % by weight, with respect to the preparation.

Component d)

Examples of suitable monomers d) include:
caprolactams, particularly ε-caprolactam; dicarboxylic acids, particularly adipic acid; diamines, particularly hexamethylenediamine; polyol polyethers, polyol polyesters; diisocyanates, particularly toluene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, 4,4'-methylene-di(phenyl isocyanate), and 4,4'-methylene-di(cyclohexyl isocyanate).

Component (d) is preferably used in an amount from 30 to 90 % by weight, particularly from 20 to 40 % by weight, most preferably from 60 to 85 % by weight, with respect to the preparation.

Component e)

Adjuvant substances such as surfactants or polymers, for example, are suitable as component e).
Suitable surfactants include the compounds which are listed in the directory entitled "Surfactants Europa, A Directory of Surface Active Agents available in Europe" (edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1995)).

Component (e) is preferably used in an amount from 1 to 20 % by weight, particularly from 0.1 to 10 % by weight, most preferably from 0.1 to 5 % by weight, with respect to

the preparation, wherein these quantitative data are given with respect to the suspension.

Process:

The plastics composites according to the invention are produced from a suspension of components (a), (b), (c), (d) and optionally (e).

In order to prepare these suspensions, component (a) is generally beaten (i.e. introduced and homogenised) in powder form or in the form of a moist press cake, optionally after preliminary comminution, together with part of pH regulator b), optionally with solvent (c) and with monomers d), to form a homogeneous grinding suspension. This can be effected, for example, by means of agitator vats, dissolvers and similar units.

Wet comminution of component (a) comprises both preliminary comminution and fine grinding. The solids concentration of component (a) of the suspension is preferably higher than the desired concentration of the finished suspension. The desired final concentration is preferably set after preliminary comminution. Preliminary comminution is followed by grinding to the desired fine particle distribution. Examples of suitable processing units for said grinding operation include kneaders, cylinder mills, kneader screw devices, ball mills, rotor-stator mills, dissolvers, corundum disc mills, vibration grinding mills, and particularly high speed, continuously or batch fed agitated ball mills with grinding media having a diameter of 0.1 to 5 mm. The grinding media can be made of glass, ceramic or metal, e.g. steel. The grinding temperature preferably falls within the range from 0 to 250°C, but is generally room temperature, and in particular is below the cloud temperature of the surface-active agent which is used (component e).

In one procedure which is likewise preferred, grinding can be carried out in part or completely in a high pressure homogeniser or in what is termed a jet dispersion device (known from DE-A-19 536 845), whereby the content of abraded grinding media debris in the suspension, or the release of soluble substances from the grinding media, can be reduced to a minimum or completely prevented.

In one particularly preferred procedure, wet comminution of ellipsoidal or acicular primary particles in an agitated ball mill at speeds of agitation of at least 3000 revolutions per minute using comminution media made of zirconia having a grain size between 0.3 and 0.4 mm results in genuine comminution, i.e. it results in the ellipsoidal primary particles being broken down into smaller units.

In order substantially to prevent debris from abrasion of the mill from entering the suspension, and in order to prevent the formation of coloured suspensions resulting therefrom, an agitated ball mill is used which has a an inner lining of silicon carbide and an agitator or comprising ceramic discs made of silicon carbide.

The suspension which is obtained is admixed and homogenised with the desired monomers of component (d) and optionally with further pH regulators of component b) in a dilution step, and is adjusted to the desired final concentration.

It is also possible to remove readily volatile solvents after wet comminution in the agitated ball mill (for example by means of a rotary evaporator) and to effect polymerisation, optionally after the addition of further monomers of component (d).

Furthermore, it is possible to filter the suspension (using a filter press, for example) after wet comminution in the agitated ball mill. The paste which is thus obtained is subsequently polymerised, optionally after the addition of further monomers of component d) and of pH regulators of component b).

Before the suspensions are used further, they are optionally finely filtered, by means of 0.5 to 5 µm membrane or glass filters, for example.

The plastics composites according to the invention are produced based on suspensions of components (a), (b), (c), (b) and optionally (e).

The suspensions which are produced according to the invention are polymerised.

The requisite polymerisation initiators also have to be added.

The suspensions which are produced according to the invention can also be dried after the dispersion thereof in the agitated ball mill. Drying temperatures of 20 to 150°C are preferably used, particularly 50 to 120°C, wherein it may also be advantageous to apply a vacuum.

Drying is generally effected using customary drying apparatuses such as paddle dryers, drying ovens, spray dryers, fluidised bed dryers, freeze drying etc. The residual water content after drying is preferably less than 2 % by weight with respect to the solids content.

The oxide compound (or additive) which is dried and modified in this manner can be incorporated (compounded) into the plastics matrix with granules of thermoplastic plastics, in an extruder for example.

The plastics composites which are produced in this manner according to the invention preferably consist of polyamide or of (thermoplastic) polyurethane.

The plastic composites which are produced in this manner according to the invention most preferably consist of polyamide and/or (thermoplastic) polyurethane.

The present invention relates to preparations of suspensions of the following composition: component (a) is preferably used in an amount from 2 to 60 % by weight, particularly from 4 to 50 % by weight, and most preferably from 5 to 30 % by weight, with respect to the preparation.

Component (b) is preferably used in an amount from 0.001 to 10 % by weight, particularly from 0.01 to 5 % by weight, and most preferably from 0.01 to 1 % by weight, with respect to the preparation.

Component (c) is preferably used in an amount from 10 to 70 % by weight, particularly from 60 to 80 % by weight, and most preferably from 15 to 40 % by weight, with respect to the preparation.

Component (d) is preferably used in an amount from 30 to 90 % by weight, particularly from 20 to 40 % by weight, and most preferably from 60 to 85 % by weight, with respect to the preparation,

and, optionally,

component (e) is preferably used in an amount from 1 to 20 % by weight, particularly from 0.1 to 10 % by weight, and most preferably from 0.1 to 5 % by weight, with respect to the preparation.

Component (e), or optionally a further proportion of thereof, optionally together with the requisite polymerisation initiators, is subsequently added to the suspensions according to the invention. This is followed by polymerisation in a manner which is known to one skilled in the art, e.g. by raising the temperature.

Plastics composites according to the invention are preferably characterised in that the plastics matrix consists of polyamide films with a thickness less than 200 µm, wherein the polyamide film is also optionally a constituent of a composite film.

The finished polymer composites according to the invention contain 0.01-30 % by weight of component a), preferably 0.05-10 % by weight, most preferably 0.5-5 % by weight.

Examples

Example 1:

1600 g ε-caprolactam were dissolved successively in small portions in 400 ml deionised water, with intensive mixing throughout by means of a laboratory stirrer. 400 g TiO_2 (Hombitec RM 300, supplied by Sachtieben) were added to this solution and homogenised using an Ultra-Turrax stirrer system. Benzenesulphonic acid was subsequently added in small amounts and was homogenised by means of the Ultra-Turrax stirrer system until the pH of the system had reached a value between pH = 3 and pH = 4.

This suspension was wet-comminuted in a Drais-PML-V/H agitated ball mill using zirconia grinding balls of size 0.3 to 0.4 mm, degree of filling of grinding media 70 %, agitator speed 4000 rpm, for a period of 360 minutes. The agitator and the liner material consisted of silicon carbide.

Particle characterisation was carried out by means of the ultracentrifuge method (distribution by mass). The following values of the distribution by mass were determined:

	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Particle size of homogenised suspension (before wet comminution)	44 nm	65 nm	102 nm
Particle size after wet comminution (210 minutes)	21 nm	33 nm	51 nm

In the above Table (for the particle sizes of the homogenised suspension before wet comminution), d_{10} means that 10 % of all the particles are no larger than 44 nm, d_{50} means that 50 % of all the particles are no larger than 65 nm, and d_{90} means that 90 %

of all the particles are no larger than 102 nm. "Particles" in this connection are to be understood as primary particles, aggregates and agglomerates.

Moreover, in the above Table (for the particle sizes after wet comminution), d_{10} means that 10 % of all the particles are no larger than 21 nm, d_{50} means that 50 % of all the particles are no larger than 33 nm, and d_{90} means that 90 % of all the particles are no larger than 51 nm. "Particles" in this connection are to be understood as primary particles, aggregates and agglomerates.

60 g of the wet-comminuted suspension were added to 940 g of a caprolactam melt at 90°C in a cylindrical, double-walled glass apparatus which was fitted with a heated outlet and a metal spiral stirrer and which had a capacity of about 1 litre. After flushing 3 times with N_2, the batch was heated to 200°C with stirring. After one hour at 200°C the temperature was increased to 270°C and was held there for 4 hours. The melt was subsequently spun and the spun product obtained was granulated. After extraction with water for 10 hours in a Soxhlet apparatus, the granules were dried for 48 hours in the vacuum from a water pump.

The dried material was processed in a conventional flat film installation comprising a single worm extruder to form a mono flat film of width 300 mm and thickness 50 µm at a material temperature of 270°C and a chill roll temperature of 90°C. In detail, the installation (type of construction as manufactured by Kuhne) consisted of the following units:

worm diameter:	37 mm
worm length:	24 D
degassing:	no
feed bushing:	plain
extrusion die:	300 mm, flexible lip
lip gap:	0.8 mm
chill roll pull-off:	supplied by Somatec
chromed casting roll.	

The film had a thickness of 50 µm and contained 1 % by weight TiO_2. It appeared transparent and had no pinholes on its surface. Its UV protection properties can be seen from the following Table, which lists the values of light transmission compared with those of a pure, unfilled polyamide film.

Wavelength (nm)	Transmission (%) **Polyamide film** (1 % TiO_2 – wet comminuted)	Transmission (%) **Polyamide film** (pure)
250	0.0	41
300	0.003	66
350	7	76
400	49	82
450	66	85
500	75	87
550	80	88
600	83	89
650	85	90
700	86	90

Example 2 (comparison):

1600 g ε-caprolactam were dissolved successively in small portions in 400 ml deionised water, with intensive mixing throughout by means of a laboratory stirrer. 400 g TiO_2 (Hombitec RM 300, supplied by Sachtleben) were added to this solution and homogenised using an Ultra-Turrax stirrer system.

60 g of the wet-comminuted suspension were added to 940 g of a caprolactam melt at 90°C in a cylindrical, double-walled glass apparatus which was fitted with a heated outlet and a metal spiral stirrer and which had a capacity of about 1 litre. After flushing 3 times with N_2, the batch was heated to 200°C with stirring. After one hour at 200°C

the temperature was increased to 270°C and was held there for 4 hours. The melt was subsequently spun and the spun product obtained was granulated. After extraction with water for 10 hours in a Soxhlet apparatus, the granules were dried for 48 hours in the vacuum from a water pump.

The dried material was processed in a conventional flat film installation comprising a single worm extruder to form a mono flat film of width 300 mm and thickness 50 µm at a material temperature of 270°C and a chill roll temperature of 90°C. In detail, the installation (type of construction as manufactured by Kuhne) consisted of the following units:

worm diameter:	37 mm
worm length:	24 D
degassing:	no
feed bushing:	plain
extrusion die:	300 mm, flexible lip
lip gap:	0.8 mm
chill roll pull-off:	supplied by Somatec
chromed casting roll.	

The film had a thickness of 50 µm and contained 1 % by weight TiO_2. It appeared transparent and had pinholes on its surface. In addition, it exhibited a higher scattering effect for light than did the film in Example 1. A comparison is presented in the following Table:

		Comparison	Example 1
Wavelength (nm)	Transmission (%) Polyamide film (pure)	Transmission (%) Polyamide film (1 % TiO_2 – not wet comminuted)	Transmission (%) Polyamide film (Ex. 1) (1 % TiO_2 – wet comminuted)
250	41	0.0	0.0
300	66	0.015	0.003
350	76	4	7
400	82	30	49
450	85	48	66
500	87	59	75
550	88	67	80
600	89	72	83
650	90	76	85
700	90	79	86

Example 3:

500 g haematite (BASF Sicotrans L2816®, primary particle size: length about 100 nm, width about 10 nm, with agglomerate sizes up to several µm as determined by means of transmission electron microscopy) were stirred into 2000 g of a solution of ε-caprolactam in deionised water (80 parts by weight ε-caprolactam and 20 parts by weight of water) with intensive stirring throughout, using a laboratory stirrer, and the pH was adjusted to pH 2.5 with a solution of benzenesulphonic acid.

This suspension was wet-comminuted in a Drais-PML-V/H agitated ball mill using zirconia grinding balls of size 0.3 to 0.4 mm, degree of filling of grinding media 70 %, stirrer speed 4000 rpm, for a period of 30 minutes and at a pH of 2.5 to 3. The agitator and the liner material of the mill consisted of silicon carbide.

Particle characterisation was carried out by means of the ultracentrifuge method (distribution by mass). The following values of the distribution by mass were determined:

d_{10}	d_{50}	d_{90}
19 nm	29 nm	46 nm

In the above Table, d_{10} means that 10 % of all the particles are no larger than 19 nm, d_{50} means that 50 % of all the particles are no larger than 29 nm, and d_{90} means that 90 % of all the particles are no larger than 46 nm. "Particles" in this connection are to be understood as primary particles, aggregates and agglomerates.

No particles with a particle size larger than 100 nm were found.

Example 4:

890 g of magnetite press cake (Bayer AG, primary particle diameter 10 nm, with agglomerate sizes up to several µm as determined by means of transmission electron microscopy, solids content 45 % by weight) were dispersed in 1610 g of a solution of ε-caprolactam in deionised water (80 parts by weight ε-caprolactam and 20 parts by weight of water) with intensive stirring throughout, using an Ultraturrax, and the pH was adjusted to pH 2.5 with a solution of benzenesulphonic acid.

This suspension was wet-comminuted in a Drais-PML-V/H agitated ball mill using zirconia grinding balls of size 0.3 to 0.4 mm, degree of filling of grinding media 70 %, stirrer speed 4000 rpm, for a period of 60 minutes and at a pH of 2.5 to 3. The agitator and the liner material of the mill consisted of silicon carbide. The suspension was subsequently filtered under pressure through a filter screen with a mesh aperture of 5 µm.

Particle characterisation was carried out by means of the ultracentrifuge method (distribution by mass). The following values of the distribution by mass were determined:

d_{10}	d_{50}	d_{90}
23 nm	40 nm	107 nm

In the above Table, d_{10} means that 10 % of all the particles are no larger than 23 nm, d_{50} means that 50 % of all the particles are no larger than 40 nm, and d_{90} means that 90 % of all the particles are no larger than 107 nm. "Particles" in this connection are to be understood as primary particles, aggregates and agglomerates.

Example 5:

250 g of a suspension prepared as in Example 3, which contained haematite (BASF Sicotrans L2816®), were homogenised for 10 minutes in 750 g of a mixture of ε-caprolactam and water (80 parts by weight ε-caprolactam and 20 parts by weight of water) using an Ultra-Turrax stirrer. The homogenised suspension was then introduced into a cylindrical, double-walled glass apparatus which was fitted with a heated outlet and a metal spiral stirrer and which had a capacity of about 1 litre. After flushing 3 times with N_2, the batch was heated to 200°C with stirring. After one hour at 200°C the temperature was increased to 270°C and was held there for 4 hours. The melt was subsequently spun and the spun product obtained was granulated. After extraction with water for 10 hours in a Soxhlet apparatus, the granules were dried for 48 hours in the vacuum from a water pump.

In order to characterise the composites, thin sections of the spun product were prepared and evaluated by means of electron microscope photographs. This showed that the composites had a complete primary particle distribution of the haematite particles in the polymer matrix. No agglomerates were identified in the electron microscope photographs.

Example 6:

312 g of a suspension prepared as in Example 4, which contained maghemite (Bayer AG) were homogenised for 10 minutes in 688 g of a mixture of ε-caprolactam and water (80 parts by weight ε-caprolactam and 20 parts by weight of water) using an Ultra-Turrax stirrer. The homogenised suspension was then introduced into a cylindrical, double-walled glass apparatus which was fitted with a heated outlet and a metal spiral stirrer and which had a capacity of about 1 litre. After flushing 3 times with N_2, the batch was heated to 200°C with stirring. After one hour at 200°C the temperature was increased to 270°C and was held there for 4 hours. The melt was subsequently spun and the spun product obtained was granulated. After extraction with water for 10 hours in a Soxhlet apparatus, the granules were dried for 48 hours in the vacuum from a water pump.

In order to characterise the composites, thin sections of the spun product were prepared and evaluated by means of electron microscope photographs. This showed that the composites had a large proportion of primary particles, and agglomerates or aggregates of primary particles. 90 % of the agglomerates or aggregates had an average particle diameter smaller than 100 nm.

Claims

1. Plastics composites containing at least one oxide compound (component a) which is distributed in finely dispersed form and which has an average particle size less than 100 nm, which is an oxide of the elements Ti, Zn, Sn, W, Mo, Ni, Bi, Ce, In, Hf or Fe, wherein of these oxides individual oxides or mixtures of oxides of this group can be used, and/or reaction products can be used of oxides of metals of sub-groups four, five and six (IVb, Vb, VIb) of the periodic table of the elements with hydroxides and/or carbonates of metals of main groups one and two (I, II) of the periodic table of the elements.

2. Plastics composites according to claim 1, characterised in that the plastics matrix consists of polyamide and polyurethane.

3. Plastics composites according to claims 1 and 2, characterised in that the plastics matrix consists of polyamide.

4. Plastics composites according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the plastics matrix consists of a polyamide film with a thickness less than 200 mm, wherein the polyamide film can also be a constituent of a composite film.

5. Plastics composites according to claim 4, wherein the proportion of component a) according to claim 1 is 0.01-30% by weight.

6. Plastics composites according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the oxide compound has a spherical morphology with an average particle size less than 50 nm, preferably less than 30 nm, and most preferably less than 15 nm.

7. Plastics composites according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the oxide compound has an acicular or ellipsoidal morphology, wherein the

major axis is shorter than 300 nm, preferably shorter than 200 nm, most preferably shorter than 100 nm.

8. Plastics composites according to any one of claims 1 to 7, characterised in that the oxide compound exists as primary particles, agglomerates, aggregates and/or as a mixture thereof, wherein the agglomerates and aggregates have an average particle size less than 100 nm.

9. Plastics composites according to any one of claims 1 to 8, characterised in that the plastics matrix consists of polyamide films with a thickness less than 200 µm, and the titanium dioxide particles have an ellipsoidal morphology, and the major axis thereof is less than 50 nm, preferably less than 40 nm.

10. Plastics composites according to any one of claims 1 to 9, characterised in that the oxide compound of component (a) is a reaction product of oxides of metals of subsidiary groups 4, 5 and 6 (IVb, Vb, VIb) of the periodic table (PTE) with hydroxides and/or carbonates of metals of main groups I and II of the PTE.

11. Plastics composites according to claim 10, characterised in that the oxide compound of component (a) is $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, and/or $SrZrO_3$.

12. Plastics composites according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the oxide compound of component (a) is titanium dioxide.

13. Plastics composites according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the oxide compound of component (a) is cerium dioxide.

14. Plastics composites according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the oxide compound of component (a) is $BaTiO_3$.

15. Plastics composites according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the oxide compound of component (a) is iron oxide.

16. A process for producing plastics composites according to claim 1, characterised in that a suspension of the fine, particulate oxide compound of component (a) is produced by wet comminution at a defined pH, preferably between pH = 3 and pH = 5, and is subsequently polymerised to form plastics composites.

17. A process for producing plastics composites according to claim 1 and claim 16, characterised in that during the wet comminution of ellipsoidal particles, the primary particles are genuinely comminuted to at least half their initial size, i.e. axial length.

18. A process for producing plastics composites according to claim 1, characterised in that a suspension of a fine particulate oxide compound of component (a) is produced by wet comminution and is subsequently dried, and the oxide or additive which is dried and modified in this manner is incorporated in the plastics matrix together with granules of thermoplastic plastics materials.

19. Use of the plastics composites according to any one of claims 1 to 18 for the production of mouldings.

20. Mouldings produced according to claim 19.

21. Films produced according to claim 19.